

Les liaisons chimiques atomiques à l'origine des propriétés et applications macroscopiques : métavalence et thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques et à changement de phase, notamment à base de chalcogénures, pourraient être mieux optimisés pour des applications industrielles (supports optiques de stockage réinscriptibles) moyennant une compréhension approfondie des mécanismes régissant leurs propriétés. Le matériau prototype GeTe présente des caractéristiques singulières comme l'anharmonicité et une transition à haute température de la phase cristallographique rhomboédrique à la phase cubique. Les diagrammes de phase de bon nombre de ces matériaux sont complexes et demeurent encore mal connus. Un pas majeur a été franchi grâce à l'identification d'une liaison chimique dite «métavalente» dans ces matériaux avec des méthodes de chimie quantique. En effet, la liaison métavalente est caractéristique de propriétés intermédiaires entre celles des solides isolants (ioniques ou covalents) et des métaux conducteurs et serait à l'origine des propriétés de GeTe. Afin de tester cette hypothèse, des chercheurs et ingénieurs de l'IMPMC ont comparé en fonction de la pression et de la température GeTe à deux autres composés voisins, GeSe et SnSe en utilisant la spectroscopie Raman (diffusion de la lumière). La spécificité de GeTe est mise en évidence et appuie le modèle de la métavalence pour ce matériau.

La spectroscopie Raman dépendante de la température et de la pression est un outil de choix pour valider cette classification entre les solides isolants, métalliques ou à liaisons métavalentes grâce à sa sensibilité aux changements de phase les plus subtils. Cette technique donne accès au décalage en fréquence entre la lumière incidente sur le matériau étudié et la lumière diffusée, qui est analysée, et informe ainsi sur toute modification des conditions thermodynamiques. Nous avons choisi trois monochalcogénures GeSe, SnSe et GeTe (voisins par la proximité de leurs composants dans le tableau périodique). Le GeTe, connu pour son comportement insolite est identifié comme un composé métavalent alors que GeSe et SnSe sont des solides covalents et isolants. Ces derniers devraient alors avoir une réponse Raman similaire entre eux et nettement différente de GeTe.

Cette prévision est clairement vérifiée pour les spectres dépendant de la pression (voir la Figure 1 montrant un comportement identique pour GeSe et SnSe). Pour les spectres dépendant de la température, la prévision est également vérifiée à l'aide de mesures et de simulations *ab-initio* avancées, incluant l'anharmonicité (déviation quant à la réponse harmonique des fréquences des modes de vibrations¹). La Figure 2 montre la différence de comportement entre GeTe et GeSe. Nous validons ainsi la classification basée sur la chimie quantique qui lie les propriétés macroscopiques aux détails atomiques de la liaison chimique. La liaison chimique métavalente² serait à l'origine du diagramme de phase complexe de GeTe, de l'anharmonicité de vibration de son réseau cristallin et de la prépondérance des défauts structuraux, à la différence des liaisons covalentes dans le GeSe et le SnSe.

¹ Si l'on se situe en dehors d'un mouvement harmonique des atomes, la première harmonique par exemple aura une fréquence qui ne sera pas deux fois la fréquence de la fondamentale.

² Wuttig et al. Adv.Mater 2018, 30, 1803777, Raty et al. Adv.Mater 2019, 31, 1806280

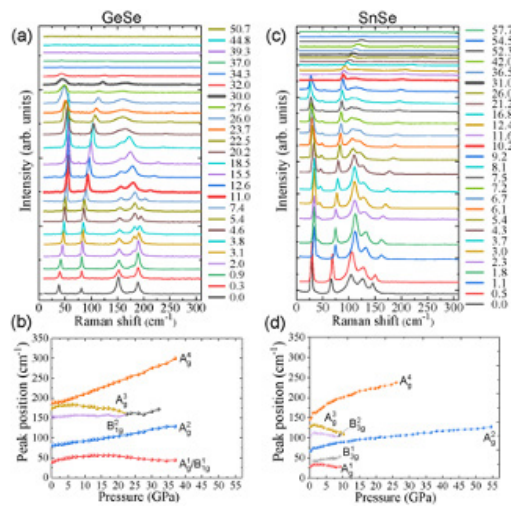


Figure 1

Variation similaire des spectres Raman avec la pression pour le GeSe et le SnSe.

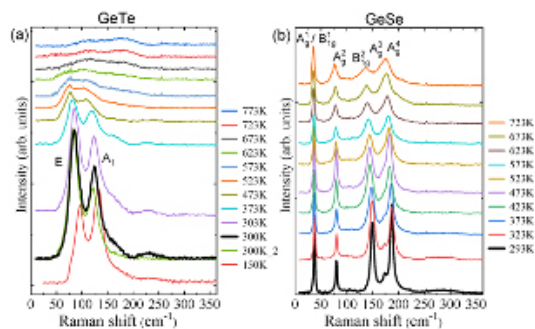


Figure 2

Variation différente des spectres Raman avec la température pour le GeTe et le GeSe.

Il s'agit d'un résultat important pour la conception intelligente de matériaux à changement de phase et thermoélectriques, basé à la fois sur des caractéristiques calculées et mesurées. Il établit en outre la spectroscopie Raman dépendante de la pression et de la température et les simulations correspondantes *ab-initio* comme des outils particulièrement adaptés pour étudier ces matériaux.

Référence

"Functional Monochalcogenides: Raman Evidence Linking Properties, Structure, and Meta-valent Bonding"

Christophe Bellin, Amit Pawbake, Lorenzo Paulatto, Keevin Beneut, Johan Biscaras, Chandrabhas Narayana, Alain Polian, Dattatray J. Late, Abhay Shukla.

Physical Review Letters 125, 145301 (2020) - DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.145301

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.125.145301>

Contacts

Christophe Bellin: christophe.bellin(at)upmc.fr

Abhay Shukla: abhay.shukla(at)upmc.fr